

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-5780

(24) (44)公告日 平成7年(1995)1月25日

(51)Int.Cl.  
C 08 J 9/00  
// C 08 L 23:10

識別記号 庁内整理番号  
C E S A 9268-4F

F I

技術表示箇所

発明の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願昭62-34233  
(22)出願日 昭和62年(1987)2月17日  
(65)公開番号 特開昭63-199742  
(43)公開日 昭和63年(1988)8月18日

(71)出願人 99999999  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72)発明者 土屋 勝洋  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 伊藤 達也  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72)発明者 矢部 健次  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 野村 康秀

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレンとポリプロピレンより溶融結晶化温度の高いポリマおよび $\beta$ 晶核剤とよりなる組成物を溶融押出し、その後、90°C~120°Cの温度でシート状に成形保持した後、面積倍率2.25~48倍となるよう少なくとも一軸に延伸することを特徴とするポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、透湿防水用途やエレクトレットフィルター用途、電池セパレータ用途に必要な微細な連続貫通孔を有するポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

従来、微孔性フィルムの製造方法としては

2

(1) ポリオレフィンに無機物(珪藻土、タルクなど)と非相溶性物質(ポリスチレン、フェノキシ樹脂など)を添加し、その後押出・延伸することにより微孔性フィルムを得る方法(例えば、特開昭50-116561号公報など)や、

(2) ポリオレフィンに無機物と有機状液体(ジオクチルフタレートなど)を含有し、その後、溶媒抽出、アルカリ抽出、延伸等を行ない微孔性フィルムを得る方法(例えば、特開昭58-59072号公報など)などが知られている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、上記(1)項の微孔性フィルムの製造方法は、無機質を多量に添加しているために、抽出時に無機質が析出したり、シート成形が困難である。また無機質含有のため破断深度が低下するために延伸時にフィルム破れ

が起こりやすいという欠点を有している。

また、上記(2)項の微孔性フィルムの製造方法はシート状としたのち、微孔化するために、有機液状体を取り除くために長時間の溶媒抽出を必要とする。また、無機物を除去するために、アルカリ溶液にて長時間の抽出をしたのち、延伸するという複雑なプロセスを必要とする欠点を有している。

本発明は、かかる問題点を改善し、シート成形性ならびに延伸性に優れ、簡便な方法でポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、ポリプロピレンとポリプロピレンより溶融結晶化温度(以下T<sub>mc</sub>と略す)の高いポリマおよびβ晶核剤とよりなる組成物を溶融押出し、その後、90°C~120°Cの温度でシート状に成形保持した後、面積倍率2.25~48倍となるように少なくとも一軸に延伸することを特徴とするポリプロピレン微孔性フィルムの製造方法である。

本発明におけるポリプロピレンとは、アイソタクチックインデックス(I.I)が90%以上、テトラリン135°Cで測定した極限粘度[η]が1.5~3.5dL/g、特に1.8~2.5dL/gの範囲のものが望ましい。プロピレン以外の第2成分、例えばエチレン、ブテンなどを結晶性を大きく阻害しない範囲内(4モル%以内)で共重合させてもよい。もちろん、該ポリプロピレンに添加剤として公知の結晶核剤、酸化防止剤、熱安定剤、すべり剤、帶電防止剤、プロッキング防止剤などを添加してもよい。

ポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマーとは、走査型熱量計によって求められる結晶化ピーク温度が前記ポリプロピレンより高いもので、例えばポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアセタール、ポリ4-メチルペンタノン-1、およびポリフッ化ビニリデンが本発明の場合特に好ましい。またこれらのポリマーはポリプロピレンとの分散性および押出性の点で、ポリプロピレンの溶融粘度と同程度の溶融粘度のものを用いることが特に望ましい。なおT<sub>mc</sub>がポリプロピレンのT<sub>mc</sub>よりも低いポリマーを用いると、ポリプロピレンの結晶マトリックス中に他のポリマの結晶が均一に分散しないためか、延伸しても連続貫通孔の微孔性フィルムは得られない。また当然ながら非晶性のポリマー(例えばポリスチレンなど)でも連続貫通孔を有する微孔性フィルムは得られないのである。

本発明におけるβ晶核剤とは、安息香酸ナトリウム、1・2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどのカルボン酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩類、二、三塩基カルボン酸のジまたはトリエステル類、ベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの芳香族スルホン酸系化合物類、フタロシアニ

ンブルーなどのフタロシアニン系あるいはキナクリドンなどの顔料がよく、特にキナクリドンが好ましい。

本発明はポリプロピレンとポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマおよびβ晶核剤の3成分系が必須であり、ポリプロピレンとそれよりT<sub>mc</sub>の高いポリマ、およびポリプロピレンとβ晶核剤の2成分系では微孔性フィルムを得ることができない。ポリプロピレンに添加されるT<sub>mc</sub>の高いポリマおよびβ晶核剤の量は特に限定されないが、T<sub>mc</sub>の高いポリマはポリプロピレン100重量部に対して15重量部から40重量部が好ましい。15重量部未満では連続貫通孔の微孔性フィルムを得難く、40重量部を越すと押出延伸性が著しく悪化する。またβ晶核剤の混合割合はポリプロピレン100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~2重量部の範囲が良い。0.005重量部未満では微孔性フィルムの空孔率および透湿度が著しく低く、また5重量部を越えると、フィルムの破断強度や破断伸度が大幅に低下する欠点を生じ好ましくない。

次にポリプロピレンとポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマおよびβ晶核剤の混合物を、押出機に供給しポリプロピレンもしくはポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマの融点以上で溶融押出し、その後、90°C~120°Cの温度に保持されたキャスティングドラム上でシート状に成形保持することにより、未延伸シートのβ晶比率を20~80%に調整できる。キャスティングドラム温度が90°C未満あるいは120°Cを越えるとβ晶比率が20%未満となり連続貫通孔の微孔性フィルムが得られない。またキャスティングドラム上で90°C~120°Cにシート状に成形保持する際、非ドラム面側も温風などで加熱し、キャスティングドラム面と同温度にしておくことがドラム面、非ドラム面側の品質を均一化できる点で特に好ましい。

かくして得られた未延伸シートを、温度135°C~150°Cの範囲で面積倍率2.25~48倍に一軸又は二軸に延伸することにより微孔性フィルムとすることができます。なおフィルムの機械特性のバランス、孔径の均一化および空孔率の点で二軸延伸が特に好ましい。二軸延伸させる方法としては、特に限定されないが、通常のロール式あるいはオープン式縦延伸機に導入して、1.5~6.0倍の範囲で縦延伸し、続いて、ステンタに導入して幅方向に1.5~8.0倍の範囲で横延伸し、続いて幅方向に5.0%のリラックスをかけながら熱処理を行ない、ただちに室温まで冷却する逐時二軸延伸法、あるいは同時二軸延伸法などが適用できる。

延伸温度が150°Cを越えるとロール粘着する様になり、厚みムラやフィルム破れが発生すると同時にポリプロピレンの結晶マトリックス中に均一に分散しているβ晶および他のポリマ(ppよりT<sub>mc</sub>の高いポリマ)の結晶性が乱されるためか、連続貫通孔の微孔性フィルムが得られにくくなるので好ましくない。

また延伸温度が135°C未満になるとネッキングが発生したり、部分的に延伸できても、連続貫通孔の微孔性フィ

ルムを得ることができなかつたりする場合があるので好ましくない。

延伸面積倍率が2.25倍未満では、連続貫通孔の微孔性フィルムが得にくくなる。一方延伸面積倍率が48倍を越えると破断伸度が小さくなり、フィルム破れが頻繁に発生して、フィルム製膜上好ましくない。

本発明は、ポリプロピレンに添加混合する樹脂の種類、混合比率、延伸倍率等を適宜選定することにより、空孔率、空孔径、透湿度、強度などの特性が所望する範囲になるように調整することが可能である。

以上のようにして製造されたフィルムは、空孔率を25～75%の範囲で形成させることができ、また、孔径の均一な連続貫通孔の微孔性フィルムを得ることができ、透湿防水用途、各種フィルター、電池セパレータ、電力ケーブルやトランス等高性能絶縁材、合成紙用途、衣料素材等々広範囲な用途に好適に使用しうるものである。

#### [特性の測定方法並びに効果の評価方法]

本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

(1) 透湿度は、JISZ-0208に従い、40°C、90%RHの条件で測定した値でg/m<sup>2</sup>・日/0.1mm単位で表わす。

(2) 漏水性は、ブンデスマントスト方式で、降雨量60mm/hrで2時間実施した。

(3) 平均孔径については、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面及び断面観察結果から求めた。

(4) 空孔率については、微孔性フィルムの単位体積に流動パラフィンを含浸させて下記の計算で求めた。

$$\alpha = (v/V) \times 100$$

$\alpha$  : 空孔率 (%)

v: 含浸した流動パラフィン体積

V: フィルムの見掛け体積

(5) 連続貫通孔は、流動パラフィンを該フィルム表面に滴下し、それが浸透して該フィルムが透明化すれば連続貫通孔であり、その浸透速度が速ければ速いほど連続貫通孔性に優れている。10秒未満で浸透したものを

(◎)、10秒以上1分未満を(○)、1分以上3分未満を(△)、3分以上経過しても浸透しないものは、連続貫通孔化していないと判断して(×)とした。

(6)  $\beta$ 晶比率については、走査型熱量計DSC-II型

(パーキンエルマー社製)にセットし、窒素気流下で昇温速度20°C/分の速度で室温から昇温させ、ベースラインから吸熱側に立ち上がる時点と終了点を結びその面積比から計算した。

$$A = \{B / (B + C)\} \times 100$$

A:  $\beta$ 晶比率 (%)

B:  $\beta$ 晶面積 (T<sub>m</sub>ピーク146°C)

C:  $\alpha$ 晶面積 (T<sub>m</sub>ピーク162°C)

(7) 溶融温度(T<sub>m</sub>)は、走査型熱量計DSC-II型(パーキンエルマー社製)にセットし、窒素気流下で昇温速度20°C/分の速度で室温から昇温させ、ベースラインか

ら吸熱側に立ち上がる時点と終了点の中で一番吸熱した位置とする。

(8) 溶融結晶化温度(T<sub>mc</sub>)、走査型熱量計DSC-II型(パーキンエルマー社製)にセットし、窒素気流下で昇温速度20°C/分の速度で室温から280°Cまで昇温させ、その後、20°C/分の速度で急冷したときに発熱側に立ち上がる時点と終了点の中で一番発熱した位置とする。

(9) アイソタクチック・インデックス(II)は、沸騰n-ヘプタンの抽出残量(wt%)で表わす。

(10) 極限粘度[η]はASTM D 1601に従ってテトラリン中で測定したもので、d1/g単位で表わす。

(11) 強度はJIS-K-6782に準じて測定した。

#### [実施例]

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 実施例1,4,比較例1

[η] = 2.0, II = 97, T<sub>mc</sub> = 110°Cのポリプロピレン100重量部に対して、ポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマとして4-メチルペンテン-1ポリマ("TPX", RT20

20 三井石油化学(株)製, T<sub>mc</sub> = 201°C) 35重量部および $\beta$ 晶核剤(東洋曹達(株) "Rubicron"400RC) 0.05重量部をヘンシェルミキサーで混合し、240°Cでペレット化する。その後40mm φ押出機に原料を供給し、240°Cの押出温度で口金から押し出し、キャスティングドラムで110°C(実施例1)、90°C(実施例4)、50°C(比較例1)の温度でシート状に説明保持し、未延伸シートを得た。このときキャスティングドラムとの密着性を向上させるため、ニップロールで押えつけた。また、ドラム面と非ドラム面との均一性をもたせるために、キャスティングドラムの外周にチャンバーを設けキャスティングドラム温度と同じ温度の温風を吹きつけた。かくして得られた未延伸シートの $\beta$ 晶比率は50%、43%、5%であった。続いてロール表面温度140°Cに加熱された縦延伸機で3.0倍縦延伸し、続いて140°Cに加熱されているステンターに導入し、幅方向に3倍延伸し、さらに幅方向に5%のリラックスをしながら140°Cで熱固定する。

かくして得られたフィルムは厚みは50μmでその品質は第1表の通りであった。この表から明らかのように110°C、90°Cのキャスティングドラムで成形保持されたフィルムは、空孔率が高く、連続貫通孔性に優れた微孔性フィルムであることがわかる。一方50°Cで成形保持されたフィルムは、空孔率、透湿度も低く、連続貫通孔の微孔性フィルムが得られない。

#### 実施例2

[η] = 2.0, II = 97, T<sub>mc</sub> = 110°Cのポリプロピレン100重量部に対して、ポリプロピレンよりT<sub>mc</sub>の高いポリマとして4-メチルペンテン-1ポリマ("TPX", RT20 三井石油化学(株)製, T<sub>mc</sub> = 201°C) 20重量部および $\beta$ 晶核剤(東洋曹達(株) "Rubicron"400RCを0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合し、240°Cでペレット化す

る。その後 $40\text{mm}\phi$ 押出機に原料を供給し、 $240^\circ\text{C}$ の押出温度で口金から押し出し、 $120^\circ\text{C}$ に保持されたキャスティングドラムで成形保持し、未延伸シートを得た。かくして得られた未延伸シートの $\beta$ 晶比率は56%であった。続いてロール表面温度 $135^\circ\text{C}$ に加熱された縦延伸で4.5倍縦延伸し、同温度で20秒間ロール熱処理をした。かくして得られたフィルムは厚み $70\mu\text{m}$ でその品質は第1表の通りであった。  
MD、TDの機械強度はアンバランスであるが、空孔率35%の連続貫通孔の微孔性フィルムが得られた。

## 実施例3、比較例2,3

実施例1とまったく同じ原料組成、押し出し、キャスト条件にて未延伸シートを得た。  
続いて第1表に示した倍率でロール表面温度 $145^\circ\text{C}$ に加熱された縦延伸機で縦延伸し、続いて $145^\circ\text{C}$ に加熱されたテンタで横延伸した。かくして得られたフィルムは延伸後の厚みで $50\mu\text{m}$ でその品質は第1表の通りである。延伸面積倍率が2.25倍未満では透湿度、空孔率が低く、連続貫通孔性にも劣った微孔性フィルムしか得られない。また48倍を越えるとフィルム破れが多発する様になる。

## 比較例4

原料組成において、 $\beta$ 晶核剤を添加しなかった以外は実施例1とまったく同様にして二軸延伸フィルムを得た。品質を第1表に示したが $\beta$ 晶核剤を添加しないと、未延伸シートの $\beta$ 晶比率が0%となり、微孔性フィルムは得

られないことがわかる。

## 実施例5

$[\eta] = 2.25$ 、II=97、 $T_{\text{m}}=112^\circ\text{C}$ のポリプロピレン100重量部に対して、ポリプロピレンよりも $T_{\text{m}}$ の高いポリマとしてポリフッ化ビニルデン（PVDF）（“SOLEF”1010（ソルベー社製  $T_{\text{m}}=140^\circ\text{C}$ ）35重量部および $\beta$ 晶核剤（東洋曹達（株）“Rubicron”400RC）を0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合し、 $240^\circ\text{C}$ でペレット化する。

その後 $40\text{mm}\phi$ 押出機に供給して $200^\circ\text{C}$ の押出温度で口金から押し出し、 $110^\circ\text{C}$ に保持されたキャスティングドラムで成形保持し、未延伸シートを得た。かくして得られた未延伸シートの $\beta$ 晶比率は48%であった。

続いて実施例1とまったく同じ延伸条件で二軸延伸し、厚み $50\mu\text{m}$ のフィルムを得た。該フィルムの品質を第1表に示したが、空孔率65%の連続貫通孔の微孔性フィルムが得られることがわかる。

## 比較例5,6

実施例1で用いたポリプロピレンよりも $T_{\text{m}}$ の高いポリマとして“TPX”的替りに $T_{\text{m}}$ のないポリスチレン（“スタイロン”666 旭化成工業（株）製）（比較例5）、 $T_{\text{m}}=90^\circ\text{C}$ の高密度ポリエチレン（HDPE）（“スミカゼン”ハード 住友化学工業（株）製）（比較例6）とした以外は実施例1とまったく同様にして二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの品質を第1表に示した。ポリプロピレンより $T_{\text{m}}$ の高いポリマを用いないと連続貫通孔の微孔性フィルムは得られないことがわかる。

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
原料 組成 部	ポリプロピレン 100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
原 料 組 成 部	ポリプロピレンに添加 するポリマ (*1) 添加量	4-メチルベンゼン 1ボリマ (201)	35 20	35 20	↑	↑	↑	↑	PVDF 4-メチルベンゼン 1ボリマ (201)	35 35 (140) (201)	35 35 (なし) (90)
β晶核剤	0.05	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.1	0	0.1
キャスト温度(℃)	110	120	110	90	50	110	110	110	110	110	110
継近伸長度(℃)	140	135	145	140	140	145	145	140	140	140	140
膜 度 条件	3.0	4.5	5.0	3.0	3.0	5.5	1.3	3.0	3.0	3.0	3.0
継近伸長度(℃)	140	なし	145	140	140	145	145	140	140	140	140
未延伸(キャスト)フィルム中のβ晶出率(%)	50	56	50	43	5	50	50	48	0	42	46
平均孔径(μm)	7.0	2.0	7.5	4.5	0.01	7	0.5	5.0	△	×	×
透鏡貫通性	◎	○	◎	○	×	1	○	○	○	○	○
空孔率(%)	60	35	70	65	2	10	65	0	0	0	0
透湿度(*2)(cc)	10000	3500	12000	9000	8	100	10000	2	2	2	2.5
漏水性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
強度(Md/TD(kg/mm <sup>2</sup> ))	2.6/3.4	4.3/0.8	3.2/3.6	4.5/5.2	8.8/10.0	1.5/1.5	3.2/3.4	7.8/8.8	7.0/8.0	6.5/8.0	6.5/8.0

\*1 T<sub>m</sub>c温度

MDは長さ方向、TDは幅方向

## 〔発明の効果〕

本発明の効果を以下に列挙する。

(1) 原料に無機物を添加していないので、押出時に無機物が析出することなく、シート成形が容易である。

(2) 原料に無機物を添加していないので、未延伸フィルムの破断伸度が高く、延伸時のフィルム破れが大幅に減少する。

(3) 原料にポリプロピレンよりもT<sub>m</sub>cの高いポリマと

(6)

特公平7-5780

11

$\beta$ 晶核剤を添加しているため、空孔率の高い、連続貫通孔の微孔性フィルムを容易に得ることができる。

(4) 複雑な工程を必要とせず従来の一軸延伸、逐次二

12

軸製膜方法で連続化できるので、コスト的に有利である。